

Wiring trace, especially fine structure, adhering firmly to insulating flat or three-dimensional substrate

Patent Number: DE19731346

Publication date: 1999-03-04

Inventor(s): NAUNDORF GERHARD PROF DR (DE); WISBROCK HORST PROF DR (DE)

Applicant(s): NAUNDORF GERHARD PROF DR (DE); WISBROCK HORST PROF DR (DE)

Requested Patent: DE19731346

Application Number: DE19971031346 19970722

Priority Number(s): DE19971031346 19970722; DE19971023734 19970606

IPC Classification: H05K1/03; H05K3/18

EC Classification: C23C18/16B2, H05K3/18B2C

Equivalents:

Abstract

In wiring trace structures on an insulating substrate, especially fine wiring trace structures with a base containing heavy metal and a metallisation layer, (a) the base contains heavy metal nuclei formed by decomposing an insulating organic heavy metal complex (I) in the region of the wiring trace structures and (b) the substrate contains microporous or micro-rough carrier particles (II), to which the heavy metal nuclei are bound. Also claimed is a method of producing the structures by (i) bonding (I) to (II); (ii) mixing (II) with the substrate material and/or applying and bonding (II) to the substrate material in the areas for the structures to be produced; (iii) selective exposure to electromagnetic ultra-violet (UV) radiation to form heavy metal nuclei; and (iv) chemical reductive metallisation to form the structures.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 197 31 346 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
H 05 K 1/03
H 05 K 3/18

⑯ Aktenzeichen: 197 31 346.9
⑯ Anmeldetag: 22. 7. 97
⑯ Offenlegungstag: 4. 3. 99

⑯ Anmelder:
Naundorf, Gerhard, Prof. Dr., 32657 Lemgo, DE;
Wißbrock, Horst, Prof. Dr., 32657 Lemgo, DE

⑯ Vertreter:
D. Braun und Kollegen, 30173 Hannover

⑯ Zusatz zu: 197 23 734.7
⑯ Erfinder:
gleich Anmelder

DE 197 31 346 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑯ Leiterbahnstrukturen auf einem nichtleitenden Trägermaterial, insbesondere feine Leiterbahnstrukturen und Verfahren zu ihrer Herstellung
- ⑯ Beschrieben werden Leiterbahnstrukturen auf einem nichtleitenden Trägermaterial, insbesondere feine Leiterbahnstrukturen, die aus einer schwermetallhaltigen Basis und einer auf diese aufgebrachten Metallisierungsschicht bestehen und ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die schwermetallhaltige Basis Schwermetallkeime enthält, die durch Aufbrechen eines organischen nichtleitenden Schwermetallkomplexes entstanden sind und daß das Trägermaterial mikroporöse oder mikrorauhe Trägerpartikel enthält, an die die Schwermetallkeime gebunden sind. Es wird eine hervorragende Haftfestigkeit der abgeschiedenen metallischen Leiterbahnen erzielt. Das Verfahren ist insbesondere auch zur Herstellung von dreidimensionalen Schaltungsträgern geeignet.

DE 197 31 346 A 1

DE 197 31 346 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Leiterbahnstrukturen auf einem nichtleitenden Trägermaterial, insbesondere feine Leiterbahnstrukturen, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und ein Verfahren zur Herstellung der Leiterbahnstrukturen, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 4 und nach dem Hauptpatent Nr.: . . . (Patentanmeldung Az: 197 23 734.7).

Durch den Sonderdruck "LAD – Ein neuartiges lasergestütztes Beschichtungsverfahren für Feinstleitermetallisierungen" aus Heft Nummer 10, Band 81 (1990) der Fachzeitschrift "Galvanotechnik" ist es bekannt geworden, zur Herstellung von Feinstleiterstrukturen von deutlich unter 100 µm auf einem nichtleitenden Trägermaterial vollflächig Pd-Aacetat aus einer Lösung als dünnen Film aufzubringen. Durch eine nachfolgende Laserbelichtung mittels eines Excimerlasers mit einer Wellenlänge von 248 nm sollen dann im Bereich der zu erzeugenden Leiterbahnstrukturen Metallatome als Keime für eine nachfolgende stromlose Metallisierung freigesetzt werden. Vor der Metallisierung ist es jedoch erforderlich, einen Spülprozeß zur Entfernung der unzersetzten Bereiche des auf das Trägermaterial aufgebrachten metallhaltigen Filmes durchzuführen. Der Qualität dieses Spülprozesses kommt dabei eine entscheidende Rolle für die Vermeidung von Wildwuchsproblemen bei der nachfolgenden stromlosen Metallisierung zu. Im übrigen hat es sich gezeigt, daß mittels des beschriebenen Verfahrens keine ausreichende Haftfestigkeit der abgeschiedenen metallischen Leiterbahnen erzielbar ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, einfach und sicher herzustellende feine Leiterbahnstrukturen elektrischer Schaltungen, insbesondere auch auf räumlichen Schaltungsträgern, zur Verfügung zu stellen und ferner ein wesentlich vereinfachtes und sicheres Verfahren zur Herstellung der Leiterbahnstrukturen zu schaffen, das volladditiv durch selektive Oberflächenaktivierung und reduktive Kupferabscheidung eine feine Strukturierung ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 bzw. des Anspruchs 8 gelöst. Die weiteren Ausgestaltungen der Erfindung sind den jeweils zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen.

Da die schwermetallhaltige Basis des Trägermaterials Schwermetallkeime enthält, die durch Aufbrechen eines elektrisch nichtleitenden, auf eine mikroporöse Oberfläche des Trägermaterials aufgebrachten organischen Schwermetallkomplexes entstanden sind, kann eine Metallisierung erfolgen, ohne daß es erforderlich ist, um Wildwuchsprobleme zu vermeiden, die un behandelten Bereiche der schwermetallhaltigen Basis vorher zu entfernen.

Zusätzlich wird eine hervorragende Haftfestigkeit der abgeschiedenen metallischen Leiterbahnen erzielt, da das Trägermaterial mikroporöse oder mikrorauhe Trägerpartikel enthält, an die die Schwermetallkeime gebunden sind. Bei der Metallisierung wird durch das in die Poren hineinwachsende Kupfer eine feste Verwurzelung erreicht und damit eine optimale Haftung der aufgebrachten Leiterzüge auf dem Schaltungsträger gewährleistet.

Die Zugänglichkeit der haftvermittelnden Mikroporen wird außerdem dadurch erhöht, daß das Trägermaterial aus einer Polymermatrix mit eingebetteten mikroporösen oder mikrorauen Trägerpartikeln für die Schwermetallkeime besteht, die durch die aufgebrachte UV-Strahlung zwar an der Oberfläche durch Ablation des Polymeren freigelegt, selbst aber durch die UV-Strahlung nicht abgebaut werden. Danach kann das Werkstück direkt chemisch reduktiv metallisiert werden. Erfindungsgemäß wird somit mit doppelter Wirkung aktiviert, indem einerseits die zur Metallhaftung erforderlichen Mikroporen bzw. Mikrorauigkeiten freigelegt und andererseits eben dort auch die erforderlichen Schwermetallkeime durch Aufbrechen des organischen, nichtleitenden Schwermetallkomplexes freigesetzt werden.

Indem gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren als schwermetallhaltige Komponente ein organischer nichtleitender Schwermetallkomplex an mikroporöse Trägerpartikel angebunden wird, die Trägerpartikel im Bereich der zu erzeugenden Leiterbahnstrukturen in das Trägermaterial eingemischt und/oder auf das Trägermaterial aufgebracht und angebunden werden werden, auf das Trägermaterial eine elektromagnetische UV-Strahlung im Bereich der zu erzeugenden Leiterbahnstrukturen selektiv aufgebracht wird, derart, daß Trägerpartikel durch Abtrag freigelegt und durch ein Aufbrechen des angebundenen Schwermetallkomplexes Schwermetallkeime freigesetzt werden und dieser Bereich zur Ausbildung der Leiterbahnstrukturen anschließend chemisch-reduktiv metallisiert wird, werden einerseits die zur Metallhaftung erforderlichen Mikroporen bzw. Mikrorauigkeiten freigelegt und andererseits eben dort auch die erforderlichen Schwermetallkeime durch Aufbrechen des organischen, nichtleitenden Schwermetallkomplexes freigesetzt.

Von Vorteil ist es, daß nach der Einwirkung der elektromagnetischen UV-Strahlung direkt anschließend die chemisch reduktive Metallisierung erfolgen kann. Ein durchaus problematischer Spülprozeß ist nicht erforderlich. Im Bereich der zu erzeugenden Leiterbahnstrukturen erfolgt durch die Einwirkung der UV-Strahlung ein Aufbrechen des Schwermetallkomplexes, wodurch für die partielle reduktive Metallisierung hochreaktive Schwermetallkeime abgespalten werden. Die Metallisierung erfolgt dennoch ohne jeden Wildwuchs unter Ausbildung sehr scharfer Konturen. Da die gebildeten Schwermetallkeime hochreaktiv sind, wird die erwünschte exakte Metallisierung in der erforderlichen Schichtdicke zusätzlich begünstigt.

Im Rahmen der Erfindung ist es vorgesehen, daß eine elektromagnetische Strahlung eines UV-Lasers, eines Excimer-Lasers oder eines UV-Strahlers eingesetzt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zur Freilegung der mikroporösen Füllstoffpartikel und zur Abspaltung der Schwermetallkeime ein KrF-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 248 nm eingesetzt.

Vorzugsweise wird ein Pd-Komplex bzw. ein Pd-haltiger Schwermetallkomplex verwendet. Wie sich gezeigt hat, sind derartige Schwermetallkomplexe besonders gut zur Feinststrukturierung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet. Insbesondere ist für die Einleitung der strukturierenden Spaltungsreaktion eine UV-Strahlung einer wesentlich geringeren Energiedichte ausreichend, als für das Abtragen bzw. auch für das Auslösen des als Zersetzung beschriebenen Wirkungsmechanismus bei bekannten Systemen. Zusätzlich wird erreicht, daß im Zusammenhang mit der Strukturierung pro Laserimpuls wesentlich größere Flächen belichtet werden können als bei bekannten Ablationstechniken.

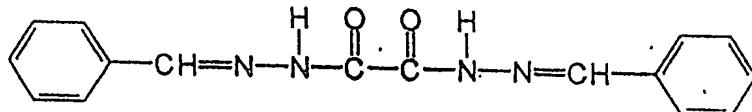
Im Rahmen der Erfindung ist es außerdem vorgesehen, daß zur Abspaltung der Schwermetallkeime aus dem Schwermetallkomplex vorzugsweise ein KrF-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 248 nm eingesetzt wird. Es ist so möglich, die Abspaltung ohne Aufheizung des Komplexes durchzuführen. Hierdurch wird ein Aufschmelzen von Materialien im Einwirkungsbereich vermieden. Die Folge ist eine sehr hohe Begrenzungsschärfe der Bereiche mit abgespaltenen Schwermetallkeimen und sich daraus ergebend eine sehr hohe, äußerst vorteilhafte Kantenschärfe der metallisierten

DE 197 31 346 A 1

Strukturen, was insbesondere bei Feinstleitern von großer Bedeutung ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist es außerdem vorgesehen, daß Palladiumdiacetat mit einem organischen Komplexbildner zu einem Pd-Komplex umgesetzt wird. Wie sich gezeigt hat, ist es vorteilhaft, wenn als organischer Komplexbildner ein an sich bekannter, hochstabilier polyfunktioneller Chelatbildner mit mehreren Ligandenatomen, wie N, O, S, P eingesetzt wird. Im Rahmen der Erfindung ist es weiterhin vorgesehen, daß der polyfunktionelle Chelatbildner auch zusammen mit ionisierenden Gruppen, wie Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, eingesetzt werden kann.

Insbesondere können als organische Komplexbildner molekulare Kombinationen von sterisch gehinderten Aromaten und metallkomplexierenden Gruppen eingesetzt werden. Vorzugsweise findet dabei ein organischer Komplexbildner der Formel



Verwendung.

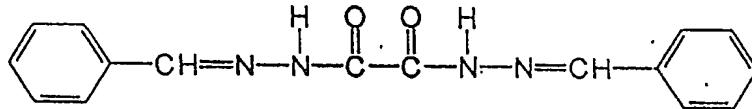
Vorteilhaft ist es, wenn gegen elektromagnetische UV-Strahlung resistente Trägerpartikel als Träger für den Schwermetallkomplex eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich bevorzugt um anorganisch-mineralische Trägerpartikel, die von pyrogener Kieselsäure oder von Aerogelen gebildet sind.

Gemäß bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung sind die Trägerpartikel von pyrogener Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 m²/g oder von Aerogelen gebildet.

Im Rahmen der Erfindung ist es weiterhin vorgesehen, daß das Anbinden des Schwermetallkomplexes an die Trägerpartikel durch Tränken in einer Lösung des Schwermetallkomplexes erfolgt. Die so präparierten Trägerpartikel werden dann in den Polymerwerkstoff eingemischt, aus denen die Schaltungsträger gespritzt werden. Alternativ ist es vorgesehen, daß die Trägerpartikel mit dem Schwermetallkomplex in ein Bindemittel, insbesondere einen Lack eingemischt und dann als Beschichtung auf das Trägermaterial aufgebracht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl mit flächig aufgebrachter Laserstrahlung und Maskentechnik in einer rationellen Massenfertigung eingesetzt werden, als auch maskenlos über eine beispielsweise NO-gesteuerte Führung eines punktförmig fokussierten Laserstrahls zur Prototypen- oder Kleinserienfertigung Anwendung finden.

Im folgenden wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel erläutert:
Es werden 2,24 Masseteile Palladiumdiacetat in 100 Masseteilen Dimethylformamid gelöst. Außerdem werden 2,94 Masseteile des organischen Komplexbildners der Formel



in 800 Masseteile Dimethylformamid eingebracht und durch Erwärmen gelöst. Beide Lösungen werden dann gemischt und zur Reaktion gebracht. Unmittelbar danach, bevor die Lösung abkühlt und der entstandene Palladiumkomplex aussällt, werden Trägerpartikel, die aus einer pyrogenen Kieselsäure bestehen, die unter der Bezeichnung "Aerosil 200" erhältlich ist, in der Lösung getränkt. Nach einem Trocknungs- und Mahlvorgang werden die Trägerpartikel nach einem gebräuchlichen Aufbereitungsverfahren in einen Polymerpulveransatz in einem Anteil von bis zu 50% eingemischt. Nach der Agglomeration des Materials im Heißmischer erfolgt in einem Granulator eine Granulierung des Materials. Das Kunststoffgranulat enthält nun die erforderliche Menge des organischen Schwermetallkomplexes in der Porenstruktur der eingearbeiteten Trägerpartikel. Das Granulat wird dann mittels der Spritzgießtechnik zu dreidimensionalen Schaltungsträgern verarbeitet.

Die Schaltungsträger werden anschließend mittels einer Excimerlaser-UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 248 nm, über eine Maske bestrahlt. In den bestrahlten Bereichen werden dabei die Trägerpartikel durch Ablation der sie umgebenden Polymermatrix freigelegt und gleichzeitig an und in den Poren der Trägerpartikel feinstverteilt metallisches Palladium aus dem Schwermetallkomplex abgespalten. In einem handelsüblichen reduktiven, außenstromlosen Kupferbad scheidet sich selektiv in den bestrahlten Bereichen sehr haftfest verankertes Kupfer ab. Die Leiterzüge sind ausgebildet, es liegt ein einsatzfähiger Schaltungsträger vor.

Alternativ ist es auch möglich, als Trägerpartikel Aerogele einzusetzen. Die hochporösen Festkörper aus SiO₂ mit einer BET-Oberfläche von bis zu 1000 m²/g ermöglichen eine noch festere Anbindung der metallischen Leiterbahnen an den Schaltungsträger.

Patentansprüche

1. Leiterbahnstrukturen auf einem nichtleitenden Trägermaterial, insbesondere feine Leiterbahnstrukturen, die aus einer schwermetallhaltigen Basis und einer auf diese aufgebrachten Metallisierungsschicht bestehen, gemäß dem Hauptpatent Nr.: . . . (Patentanmeldung Az: 197 23 734.7), dadurch gekennzeichnet, daß die schwermetallhaltige Basis Schwermetallkeime enthält, die durch Aufbrechen eines organischen nichtleitenden Schwermetallkomplexes entstanden sind und daß das Trägermaterial mikroporöse oder mikrorauhe Trägerpartikel enthält, an die die Schwermetallkeime gebunden sind.

DE 197 31 346 A 1

2. Leiterbahnstrukturen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus einer Polymermatrix mit eingebetteten oder angebundenen mikroporösen oder mikrorauhen Trägerpartikeln besteht, an die die Schwermetallkeime gebunden sind.
- 5 3. Leiterbahnstrukturen nach Anspruch 1 und gegebenenfalls Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerpartikel von pyrogener Kieselsäure oder von Aerogelen gebildet sind.
4. Leiterbahnstrukturen nach Anspruch 1 und einem oder mehreren der weiteren Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerpartikel von pyrogener Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$ gebildet sind.
- 10 5. Leiterbahnstrukturen nach Anspruch 1 und einem oder mehreren der weiteren Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerpartikel von Aerogelen gebildet sind.
6. Leiterbahnstrukturen nach Anspruch 1 und einem oder mehreren der weiteren Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwermetallkomplex ein Pd-haltiger Schwermetallkomplex ist.
- 15 7. Leiterbahnstrukturen nach Anspruch 1 und einem oder mehreren der weiteren Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwermetallkomplex ein Pd-Komplex ist.
8. Verfahren zur Herstellung der Leiterbahnstrukturen nach Anspruch 1, wobei eine schwermetallhaltige Komponente auf ein nichtleitendes Trägermaterial aufgebracht wird, im Bereich der zu erzeugenden Leiterbahnstrukturen eine elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich selektiv aufgebracht wird, wobei Schwermetallkeime freigesetzt werden und dieser Bereich chemisch reduktiv metallisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß
 - als schwermetallhaltige Komponente ein organischer nichtleitender Schwermetallkomplex an mikroporöse oder mikrorauhe Trägerpartikel angebunden wird,
 - 20 - die Trägerpartikel im Bereich der zu erzeugenden Leiterbahnstrukturen in das Trägermaterial eingemischt und/oder auf das Trägermaterial aufgebracht und angebunden werden werden,
 - auf das Trägermaterial eine elektromagnetische UV-Strahlung im Bereich der zu erzeugenden Leiterbahnstrukturen selektiv aufgebracht wird, derart, daß Trägerpartikel durch Abtrag freigelegt und durch ein Aufbrechen des angebundenen Schwermetallkomplexes Schwermetallkeime freigesetzt werden,
 - 25 - dieser Bereich zur Ausbildung der Leiterbahnstrukturen anschließend chemisch-reduktiv metallisiert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine elektromagnetische Strahlung eines UV-Lasers, eines Excimer-Lasers oder eines UV-Strahlers eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Freilegung der mikroporösen Füllstoffpartikel und zur Abspaltung der Schwermetallkeime ein KrF-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 248 nm eingesetzt wird.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 8 und einem oder mehreren der weiteren Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pd-haltiger Schwermetallkomplex verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pd-Komplex verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Pd-Komplex gebildet wird, indem ein Palladiumumsalz mit einem organischen Komplexbildner umgesetzt wird.
- 35 14. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Pd-Komplex gebildet wird, indem Palladiumdiacetat mit einem organischen Komplexbildner umgesetzt und auskristallisiert wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als organischer Komplexbildner ein hochstabilier polyfunktioneller Chelatbildner mit mehreren Ligandenatomen, wie N, O, S, P allein oder zusammen mit ionisierenden Gruppen, wie Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, eingesetzt wird.
- 40 16. Verfahren nach den Ansprüchen 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß als organischer Komplexbildner molekulare Kombinationen von sterisch gehinderten Aromaten und metallkomplexierenden Gruppen eingesetzt werden.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 14, 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein organischer Komplexbildner der Formel eingesetzt wird.
- 45 18. Verfahren nach Anspruch 8 und einem oder mehreren der weiteren Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß gegen UV-Strahlung resistente Trägerpartikel eingesetzt werden.
19. Verfahren nach Anspruch 8 und einem oder mehreren der weiteren Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß anorganisch-mineralische Trägerpartikel eingesetzt werden.
- 50 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerpartikel von pyrogener Kieselsäure oder von Aerogelen gebildet sind.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerpartikel von pyrogener Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$ gebildet sind.
- 55 22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerpartikel von Aerogelen gebildet sind.
23. Verfahren nach Anspruch 8 und einem oder mehreren der weiteren Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Anbinden des Schwermetallkomplexes an die Füllstoffpartikel durch Tränken in einer Lösung des Schwermetallkomplexes erfolgt.
24. Verfahren nach Anspruch 8 und einem oder mehreren der weiteren Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerpartikel mit dem Schwermetallkomplex in ein Bindemittel, insbesondere einen Lack eingemischt und dann als Beschichtung auf das Trägermaterial aufgebracht werden.